

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000162731 A**(43) Date of publication of application: **16 . 06 . 00**

(51) Int. Cl.

**G03C 1/498**  
**G03C 1/76**
(21) Application number: **10355427**(22) Date of filing: **30 . 11 . 98**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**
(72) Inventor: **KUBO TOSHIAKI**  
**NISHIKAWA SUMIO**  
**ISHIGAKI KUNIO**
(54) **HEAT DEVELOPABLE RECORDING MATERIAL**

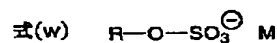
storage after the treatment.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a heat developable recording material having layers such as with addition of a matting agent and having high feeding property by forming at least one layer of an image recording layer on a supporting body and incorporating a specified compd. into the outermost layer which is farthest from the supporting body.

**SOLUTION:** This recording material has at least one image recording layer on a supporting body and contains a compd. expressed by the formula in the outermost layer farthest from the supporting body. In the formula, R is a  $\approx 10\text{C}$  aliphatic group, M is a cation, and R is preferably a 10-30C substd. or unsubstd. straight-chain, branched or cyclic alkyl group, alkenyl group or the like. As for the typical substituents as R, for example, halogen atoms (fluorine, chlorine, bromine or iodine atom), aryl groups, acyl groups and carbamoyl groups can be used. The supporting body is preferably coated with layers containing specified vinylidene chloride copolymers on both surfaces (such as base coating layers). Thereby, the dimensional stability is improved without depending on the environmental conditions of



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-162731

(P2000-162731A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000.6.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード (参考)

G 0 3 C 1/498

G 0 3 C 1/498

2 H 1 2 3

1/76

3 5 1

1/76

3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 36 頁)

(21) 出願番号

特願平10-355427

(22) 出願日

平成10年11月30日 (1998.11.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 久保 利昭

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 西川 純生

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱現像記録材料

(57) 【要約】

【課題】 搬送性に優れた熱現像記録材料を提供する。

【解決手段】 支持体から最も離れた最外層に、式

(W) で表される化合物を含有させた熱現像記録材料とする。

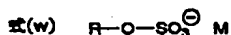
式 (W)  $R-O-SO_3^-M$

(式中、Rは炭素数10以上の脂肪族基を表し、Mはカチオンを表す。)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層の画像記録層を有し、支持体から最も離れた最外層が式(W)で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像記録材料。

## 【化1】



【式(W)中、Rは炭素数10以上の脂肪族基を表し、Mはカチオンを表す。】

【請求項2】 塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位を70重量%以上含む塩化ビニリデン共重合体を含有する層を、支持体の両面に少なくとも1層ずつ有する請求項1の熱現像記録材料。

【請求項3】 支持体上に導電性金属酸化物粒子を有する少なくとも1層の帯電防止層が設けられており、内部抵抗率が25℃25%RHの雰囲気下で $1.0 \times 10^7 \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 以下である請求項1または2の熱現像記録材料。

【請求項4】 支持体を挟んで画像記録層と反対側の少なくとも1層がマット剤を含有し、この反対側の面のバック平滑度が10秒以上2000秒以下である請求項1～3のいずれかの熱現像記録材料。

【請求項5】 画像記録層が、非感光性有機銀塩および還元剤を含む請求項1～4のいずれかの熱現像記録材料。

【請求項6】 式(W)で表される化合物を含有する層の全バインダーの75重量%以上が水分散性ポリマーラテックスから形成される請求項1～5のいずれかの熱現像記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防水層、帯電防止層、マット剤添加層を有し、搬送性が高い熱現像記録材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年印刷分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、従来のような現像、定着、水洗といった工程を経ることのない記録材料が求められている。

【0003】熱現像処理法を用いて写真画像を形成する熱現像写真感光材料は、例えば米国特許第3152904号、同3457075号およびD. モーガン(Morgan)とB. シェリー(Shely)による「熱によって処理される銀システム(Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ(Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ(Sturge)、V. ウォールワース(Walworth)、A. シェップ(Shepp)編集、第2項、1969年に開示されている。

【0004】このような方式に基づく熱現像記録材料

は、モノシートでかつ、熱処理のみで画像が形成されるという利点があるため各分野で応用が期待されている。

【0005】しかし、このようなケミカルフリー(現像液、定着液等を使用しない)の記録材料は、露光から現像処理までを一括して行うため、高速で搬送される機会が、従来のハロゲン化銀写真感光材料よりも増えている。よって、今まで以上に材料の搬送性の良化が必要になっている。また、熱現像を行うことにより、ポリエチレン支持体の脱水が起こり、経時による寸度変化が大きくなる。印刷用途に使用する場合、カラー印刷に使用する4版のずれは、商品価値を大きく下げするため、寸度変化は極力小さくしなければならない。さらに、ケミカルフリーの場合、低温下での使用頻度が高くなり、従来のハロゲン化銀写真感光材料よりも静電気対策が必要となる。特に、静電気対策が不十分であると、記録材料の搬送中に静電気による放電が起こり、未露光部に黒ボツ状の斑点が発生するという問題が起こる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、防水層、帯電防止層、マット剤添加層を有し、搬送性が高い熱現像記録材料を提供することである。さらに、処理後の保存時の環境条件によらず、寸度安定性が良く、さらにまた、帯電防止効果に優れ、黒ボツの発生が抑えられた熱現像記録材料を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は以下の本発明により達成された。

(1) 支持体上に少なくとも1層の画像記録層を有し、支持体から最も離れた最外層が式(W)で表される化合物を含有することを特徴とする熱現像記録材料。

## 【0008】

## 【化2】



【0009】【式(W)中、Rは炭素数10以上の脂肪族基を表し、Mはカチオンを表す。】

(2) 塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位を70重量%以上含む塩化ビニリデン共重合体を含有する層を、支持体の両面に少なくとも1層ずつ有する上記(1)の熱現像記録材料。

(3) 支持体上に導電性金属酸化物粒子を有する少なくとも1層の帯電防止層が設けられており、内部抵抗率が25℃25%RHの雰囲気下で $1.0 \times 10^7 \Omega$ 以上 $1.0 \times 10^{12} \Omega$ 以下である上記(1)または(2)の熱現像記録材料。

(4) 支持体を挟んで画像記録層と反対側の少なくとも1層がマット剤を含有し、この反対側の面のバック平滑度が10秒以上2000秒以下である上記(1)～

(3)のいずれかの熱現像記録材料。

(5) 画像記録層が、非感光性有機銀塩および還元剤

10

20

30

40

50

を含む上記(1)～(4)のいずれかの熱現像記録材料。

(6) 式(W)で表される化合物を含有する層の全バインダーの75重量%以上が水分散性ポリマーラテックスから形成される上記(1)～(5)のいずれかの熱現像記録材料。

【0010】

【発明の実施の形態】以下で本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像記録材料は、支持体上に少なくとも1層の画像記録層を有し、画像記録層は非感光性有機銀塩を含有するものであるが、好ましくは非感光性有機銀塩と還元剤、さらに好ましくはこれらに加えて感光性ハロゲン化銀を含有するものであり、より好ましくは支持体の一方の面のみに画像記録層を有する片面記録材料である。このような熱現像記録材料において、支持体から最も離れた最外層(好ましくはバック面最外層)に式

(W)で表される化合物を含有させることによって、搬送性に優れたものとなる。この搬送性は、特にバック面のベック平滑度が10秒以上2000秒以下であると、極めて良好になる。

【0011】また、支持体は、両面に所定の塩化ビニリデン共重合体を含有する層(例えば下塗り層)を設けたものが好ましく、これにより処理後の保存時の環境条件によらず寸度安定性が良好となる。

【0012】さらに、例えばバック面等に導電性金属酸化物粒子を含有する帯電防止層を設けることが好ましく、これにより静電気による黒ボツの発生を防止することができる。

【0013】本発明に用いられる式(W)について説明する。

【0014】

【化3】



【0015】式(W)中、Rは炭素数10以上の脂肪族基を表す。Mは、カチオンを表す。

【0016】Rは、好ましくは炭素数10～30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0017】Rの代表的な置換基としては例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、または沃

素原子)、アリール基、複素環(ヘテロ環)基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばピリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、N-置換の含窒素ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。

【0018】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

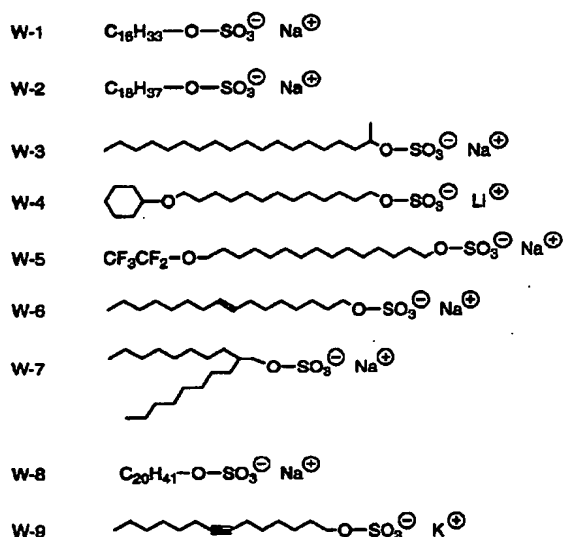
【0019】Rが有していてもよい置換基として好ましいものは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基が挙げられる。

【0020】Mは1価のカチオンであり、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等のアルカリ金属カチオンなどが好ましい。

【0021】以下に式(W)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0022】

【化4】



【0023】本発明に用いられる式(W)の化合物は、水もしくは適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0024】式(W)の化合物は1種のみ用いても2種以上を併用してもよい。その添加層は、最外層であれば特に制限はないが、特にバック面の最外層であることが好ましい。また、その添加量は、記録材料1m<sup>2</sup>当たりの塗布量(両面合計)で示して、0.005~1.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。また、式(W)の化合物を含有する層は全バインダーの75重量%以上が、水分散性ポリマーラテックスから形成されたものであることが好ましい。ポリマーラテックスとしては後述のものを用いることができる。

【0025】本発明に使用される塩化ビニリデン共重合体について説明する。このときの塩化ビニリデン共重合体は塩化ビニリデン単量体の繰り返し単位(以下「塩化ビニリデン単量体」ともいう。)を70重量%以上含むものである。塩化ビニリデン単量体が70重量%未満の場合は、十分な防湿性が得られず、熱現像後の時間経過における寸法変化が大きくなってしまふ。また、塩化ビニリデン共重合体は、塩化ビニリデン単量体のほかの構成繰り返し単位としてカルボキシル基含有ビニル単量体の繰り返し単位(以下「カルボキシル基含有ビニル単量体」ともいう。)を含むことが好ましい。このような構成繰り返し単位を含ませるのは、塩化ビニル単量体のみでは、重合体(ポリマー)が結晶化してしまい、防湿層(防水層)を塗設する際に均一な膜を作り難くなり、また重合体(ポリマー)の安定化のためにはカルボキシル基含有ビニル単量体が不可欠であるからである。

【0026】本発明の塩化ビニリデン共重合体は、70~99.9重量%、より好ましくは85~99重量%の塩化ビニリデン単量体と0.1~5重量%、より好ましくは0.2~3重量%のカルボキシル基含有ビニル単量体を含有する共重合体である。

【0027】本発明の塩化ビニリデン共重合体に用いられるカルボキシル基含有ビニル単量体とは分子内に1つ以上のカルボキシル基を有するビニル単量体で、具体例としてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸などを挙げることができる。

【0028】本発明の塩化ビニリデン共重合体には塩化ビニリデン単量体、カルボキシル基含有単量体以外にこれらと共重合可能な単量体の繰り返し単位を含有させてもよい。

【0029】これら単量体の具体例として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ビニルアセテート、アクリルアミド、スチレン等を挙げることができる。

【0030】これらの単量体は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0031】本発明の塩化ビニリデン共重合体の分子量は、重量平均分子量で45000以下、さらには10000以上45000以下が好ましい。分子量が大きくなると塩化ビニリデン共重合体層とポリエステル等の支持体層との接着性が悪化してしまふ。

【0032】本発明の塩化ビニリデン共重合体は有機溶媒に溶かした形態でも、ラテックスの水分散物の形態でもどちらでも良いが、ラテックスの水分散物の形態の方が好ましい。

【0033】この場合、均一構造のポリマー粒子のラテ

ックスであってもコア部とシェル部で組成の異なったいわゆるコア-シェル構造のポリマー粒子のラテックスでもよい。

【0034】ラテックス中のポリマー粒子の粒径等については、後述の画像記録層や保護層のバインダーに用いられるものと同様である。

【0035】塩化ビニリデン共重合体の単量体単位の配列については限定されず、周期、ランダム、ブロック等のいずれであってもよい。

【0036】本発明の塩化ビニリデン共重合体の具体例として以下のものを挙げることができる。ただし( )内の数字は重量比を表す。また平均分子量は重量平均分子量を表す。

【0037】V-1 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：アクリル酸 (90：9：1) のラテックス (平均分子量42000)

V-2 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (87：4：4：4：1) のラテックス (平均分子量40000)

V-3 塩化ビニリデン：メチルメタクリレート：グリシジルメタクリレート：メタクリル酸 (90：6：2：2) のラテックス (平均分子量38000)

V-4 塩化ビニリデン：エチルメタクリレート：2-ヒドロキシエチルメタクリレート：アクリル酸 (90：8：1.5：0.5) のラテックス (平均分子量44000)

V-5 コアシェルタイプのラテックス (コア部90重量%、シェル部10重量%) コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸 (93：3：3：0.9：0.1)

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：アクリル酸 (88：3：3：3：3) (平均分子量38000)

V-6 コアシェルタイプのラテックス (コア部70重量%、シェル部30重量%)

コア部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (92.5：3：3：1：0.5)

シェル部 塩化ビニリデン：メチルアクリレート：メチルメタクリレート：アクリロニトリル：メタクリル酸 (90：3：3：1：3) (平均分子量20000)

【0038】塩化ビニリデン共重合体は単独で用いても2種以上併用してもよい。

【0039】本発明の塩化ビニリデン共重合体の含有量は、塩化ビニリデン共重合体を含有する下塗り層の片面当たりの合計膜厚として0.3 $\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは0.3 $\mu\text{m}$ 以上4 $\mu\text{m}$ 以下の範囲である。

【0040】本発明で用いられる導電性金属酸化物粒子は、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、BaOおよびMoO<sub>3</sub>ならびにこれらの複合酸化物、そしてこれらの金属酸化物にさらに異種原子を含

む金属酸化物の粒子を挙げることができる。金属酸化物としては、SnO<sub>2</sub>、ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびMgOが好ましく、さらに、SnO<sub>2</sub>、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびTiO<sub>2</sub>が好ましく、SnO<sub>2</sub>が特に好ましい。異種原子を少量含む例としては、ZnOに対してAlあるいはIn、TiO<sub>2</sub>に対してNbあるいはTa、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対してSn、およびSnO<sub>2</sub>に対してSb、Nbあるいはハロゲン元素などの異種元素を0.01～30モル% (好ましくは0.1～10モル%) ドープしたものを挙げることができる。異種元素の添加量が、0.01モル%未満の場合は酸化物または複合酸化物に充分な導電性を付与することができにくくなり、30モル%を超えると粒子の黒化度が増し、帯電防止層が黒ずむため記録材料用としては適さない。従って、本発明では導電性金属酸化物粒子の材料としては、金属酸化物または複合金属酸化物に対し異種元素を少量含むものが好ましい。また結晶構造中に酸素欠陥を含むものも好ましい。

【0041】上記異種原子を少量含む導電性金属酸化物微粒子としては、アンチモンがドープされたSnO<sub>2</sub>粒子が好ましく、特にアンチモンが0.2～2.0モル% ドープされたSnO<sub>2</sub>粒子が好ましい。

【0042】本発明に用いる導電性金属酸化物の形状については特に制限はなく、粒状、針状等が挙げられる。また、その大きさは、球換算径で表した平均粒径が0.5～25 $\mu\text{m}$ である。

【0043】また、導電性を得るためには、例えば、可溶性塩 (例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2861056号および同第3206312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3428451号に記載のような不溶性無機塩を使用することもできる。

【0044】このような導電性金属酸化物粒子を含有する帯電防止層はバック面の下塗り層、画像記録層の下塗り層などとして設けることが好ましい。その添加量は両面合計で0.01～1.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。また、記録材料の内部抵抗率は25℃25%RHの雰囲気下で1.0 $\times 10^7 \sim 1.0 \times 10^{12} \Omega$ であることが好ましい。

【0045】本発明に用いられるマツト剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マツト剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マツト剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マツト剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマツト剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポ

リメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明の実施に際しては $0.1\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ の粒径のものをを用いるのが好ましい。また、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は塗膜のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0046】マット剤は、画像記録層側の保護層（好ましくは最外保護層）、バック面の下塗り層やバック層（好ましくは最外バック層以外の層）などに添加することができ、特にバック面側の層への添加が好ましい。その添加量は両面合計で $0.001\sim 0.1\text{g}/\text{m}^2$ が好ましい。

【0047】また、ベック平滑度は記録材料の少なくとも一方の面（特にバック面）、好ましくは両面が $10\sim 2000$ 秒であることが好ましい。ベック平滑度は日本工業規格（JIS）P8119およびTAPPI標準法T479より求められる。

【0048】本発明の構成層のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50wt%以上用いた層であることが好ましい。ポリマーラテックスは画像記録層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の記録材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いる必要がある。また、画像記録層あるいはバック層と支持体本体との間に設けられる下塗り層や中間層にポリマーラテックスを用いると好ましい場合がある。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー

分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は $1\sim 50000\text{nm}$ 、より好ましくは $5\sim 1000\text{nm}$ 程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0049】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0050】本発明のバインダーに用いるポリマーラテックスのポリマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）は保護層、バック層と画像記録層とでは好ましい範囲が異なる。画像記録層にあっては熱現像時に写真用素材の拡散を促すため、 $40^\circ\text{C}$ 以下であり、さらには $-30\sim 40^\circ\text{C}$ が好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために $25\sim 70^\circ\text{C}$ のガラス転移温度が好ましい。

【0051】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度（MFT）は $-30^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $0^\circ\text{C}\sim 70^\circ\text{C}$ 程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物（通常有機溶剤）で、例えば前述の「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」に記載されている。

【0052】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでも良い。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでも良いし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでも良い。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでも良い。ポリマーの分子量は数平均分子量で $5000\sim 1000000$ 、好ましくは $10000\sim 100000$ 程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像記録層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0053】本発明のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレー

ト/2-エチルヘキシルアクリレート/スチレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、スチレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、4658 3、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)、ジュリマーET-410、530、SEK101-SEK301、FC30、FC35(以上日本純薬(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D504、D5071(以上三井東圧(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミパールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0054】本発明のポリマーラテックスを用いた構成層は全バインダーの50重量%以上として上記ポリマーラテックスが用いられたものであるが、70重量%以上として上記ポリマーラテックスが用いられたものであることが好ましい。特に式(W)の化合物を含有する最外層のバインダーは75重量%以上として上記ポリマーラテックスが用いられることが好ましい。

【0055】本発明の構成層には必要に応じて全バインダーの50重量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は構成層の全バインダーの30重量%以下、さらには15重量%以下が好ましい。

【0056】本発明の構成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う

「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60wt%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムア

ミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては、水のほか、以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。(ただし数字は重量%を表す。)

【0057】本発明の構成層の全バインダー量は0.2~30g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1~15m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。本発明の構成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0058】本発明においては、界面活性剤として含フッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。これにより帯電防止効果が向上する。

【0059】本発明に用いられる好ましい含フッ素界面活性剤としては、炭素数4以上(通常15以下)のフルオロアルキル基、フルオロアルケニル基、またはフルオロアリール基を有し、イオン性基としてアニオン基(スルホン酸(塩)、硫酸(塩)、カルボン酸(塩)、リン酸(塩))、カチオン基(アミン塩、アンモニウム塩、芳香族アミン塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩)、ベタイン基(カルボキシアミン塩、カルボキシアンモニウム塩、スルホアミン塩、スルホアンモニウム塩、ホスホアンモニウム塩、)またはノニオン基(置換、無置換のポリオキシアルキレン基、ポリグリセリル基またはソルビタン残基)を有する界面活性剤が挙げられる。

【0060】これらの含フッ素界面活性剤は特開昭49-10722号、英国特許第1,330,356号、米国特許第4,335,201号、同4,347,308号、英国特許第1,417,915号、特開昭55-149938号、同58-196544号、英国特許第1,439,402号などに記載されている。

【0061】含フッ素界面活性剤の添加層は特に制限されないが、画像記録層側あるいはバック面側の最外層などとするのが好ましい。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよく、その添加量は両面合計で0.001~0.1g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0062】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、塩化銀、塩臭化銀、ヨウ塩臭化銀のいずれでもよい。また、粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であつてもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。

【0063】本発明における感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができる。本発明で用いることのできる具体的な方法としては、調製された有機銀塩中にハロゲン含有化合物を添加することにより有機銀塩の銀の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する方法、ゼラチンあるいは他のポリマー溶



液の中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀粒子を調製し有機銀塩と混合する方法を用いることができる。本発明において好ましくは後者の方法を用いることができる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には0.20  $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.01  $\mu\text{m}$ 以上0.15  $\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは0.02  $\mu\text{m}$ 以上0.12  $\mu\text{m}$ 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0064】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い{100}面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数{100}面の比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性を利用したT.Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985)年に記載の方法により求めることができる。

【0065】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（第7族~第10族）の金属または金属錯体を含有する。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスミウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を二種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し1nモルから10mモルの範囲が好ましく、10nモルから100  $\mu\text{m}$ モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0066】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム(III)化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキサゾール等を持つもの、例えばヘキサクロロロジウム(III)錯塩、ペンタクロロアコロジウム(III)錯塩、テトラクロロジアコロジウム(III)錯塩、ヘキサプロモロジウ

ム(III)錯塩、ヘキサアンミンロジウム(III)錯塩、トリザトロジウム(III)錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、即ち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドーブしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0067】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル~ $5 \times 10^{-6}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $5 \times 10^{-8}$ モル~ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0068】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

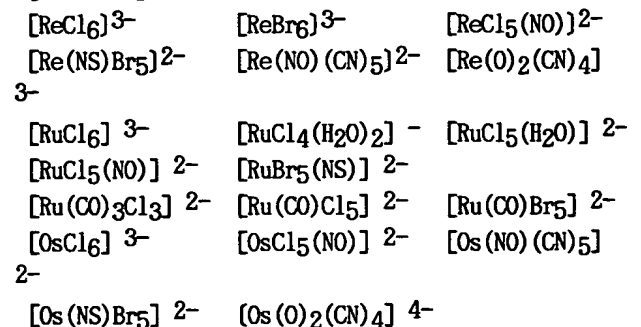
【0069】本発明にみられるレニウム、ルテニウム、オスミウムは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

$[\text{ML}_6]^{n-}$

ここでMはRu、Re、またはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0070】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0071】



【0072】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-8}$ モル~ $1 \times 10^{-5}$ モルの範囲が好ましく、特に好ましくは $1 \times 10^{-8}$ モル~ $1 \times 10^{-6}$ モルである。

【0073】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階におい

て適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0074】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるいは粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などである。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0075】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熟成時途中もしくは終了時または化学熟成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0076】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、即ち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0077】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させてもよく、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0078】上記金属ハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-9}$ ～ $1 \times 10^{-4}$ モルが好ましい。また、上記金属を含有させるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0079】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水

洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩してもしなくてもよい。

【0080】本発明のハロゲン化銀乳剤は化学増感されることが好ましい。化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができ、単独または組み合わせて用いられる。組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0081】本発明に用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熟成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ ～ $10^{-2}$ モルであり、より好ましくは $10^{-5}$ ～ $10^{-3}$ モルである。

【0082】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。即ち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0083】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,49

6号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション(J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635 (1980)、ibid 1102 (1979)、ibid 645 (1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション(J.Chem.Soc.Perkin.Trans.) 1,2191 (1980)、S. パタイ(S.Patai) 編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・コンパウンズ(The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol.1 (1986)、同Vol.2 (1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II)、(III)、(IV)で示される化合物が好ましい。

【0084】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0085】本発明で用いられる貴金属増感剤としては、金、白金、パラジウム、イリジウム等が挙げられるが、特に金増感が好ましい。本発明に用いられる金増感剤としては具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金などが挙げられ、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-7}$ ~ $10^{-2}$ モル程度を用いることができる。

【0086】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0087】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熟成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0088】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許EP293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0089】本発明に用いられる熱現像記録材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異

なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0090】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0091】本発明のハロゲン化銀調製法としては、有機銀塩の一部の銀を有機または無機ハロゲン化合物でハロゲン化するいわゆるハライドーション法も好ましく用いられる。ここで用いる有機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、N-ハロゲノイミド(N-ブロモスクシンイミドなど)、ハロゲン化4級窒素化合物(臭化テトラブチルアンモニウムなど)、ハロゲン化4級窒素塩とハロゲン分子の会合体(過臭化臭化ピリジニウム)などが挙げられる。無機ハロゲン化合物としては有機銀塩と反応しハロゲン化銀を生成する化合物で有ればいかなる物でもよいが、ハロゲン化アルカリ金属またはアンモニウム(塩化ナトリウム、臭化リチウム、沃化カリウム、臭化アンモニウムなど)、ハロゲン化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、塩化マグネシウムなど)、ハロゲン化遷移金属(塩化第2鉄、臭化第2銅など)、ハロゲン配位子を有する金属錯体(臭化イリジウム酸ナトリウム、塩化ロジウム酸アンモニウムなど)、ハロゲン分子(臭素、塩素、沃素)などがある。また、所望の有機無機ハロゲン化合物を併用しても良い。

【0092】本発明でハライドーションする際のハロゲン化合物の添加量としては有機銀塩1モル当たりハロゲン原子として1mモル~500mモルが好ましく、10mモル~250mモルがさらに好ましい。

【0093】本発明に用いることのできる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像記録層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩

はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪族カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪族カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟腦酸銀、これらの混合物などを含む。

【0094】メルカプト基またはチオン基を含む化合物の銀塩およびこれらの誘導体を使用することもできる。これらの化合物の好ましい例としては、3-メルカプト-4-フェニル-1,2,4-トリアゾールの銀塩、2-メルカプトベンズイミダゾールの銀塩、2-メルカプト-5-アミノチアジアゾールの銀塩、2-(エチルグリコールアミド)ベンゾチアジアゾールの銀塩、5-アルキルチオグリコール酸(ここでアルキル基の炭素数は12~22である)の銀塩などのチオグリコール酸の銀塩、ジチオ酢酸の銀塩などのジチオカルボン酸の銀塩、チオアミドの銀塩、5-カルボキシル-1-メチル-2-フェニル-4-チオピリジンの銀塩、メルカプトトリアジンの銀塩、2-メルカプトベンズオキサゾールの銀塩、米国特許第4,123,274号に記載の銀塩、例えば3-アミノ-5-ベンジルチオ-1,2,4-チアジアゾールの銀塩などの1,2,4-メルカプトチアジアゾール誘導体の銀塩、米国特許第3,301,678号に記載の3-(3-カルボキシエチル)-4-メチル-4-チアゾリン-2-チオンの銀塩などのチオン化合物の銀塩を含む。さらに、イミノ基を含む化合物も使用することができる。これらの化合物の好ましい例としては、ベンゾトリアゾールの銀塩およびそれらの誘導体、例えばメチルベンゾトリアゾール銀などのベンゾトリアゾールの銀塩、5-クロロベンゾトリアゾール銀などのハロゲン置換ベンゾトリアゾールの銀塩、米国特許第4,220,709号に記載のような1,2,4-トリアゾールまたは1-H-テトラゾールの銀塩、イミダゾールおよびイミダゾール誘導体の銀塩などを含む。例えば、米国特許第4,761,361号および同第4,775,613号に記載のような種々の銀アセチリド化合物をも使用することもできる。

【0095】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.20 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上5.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、短軸0.01 $\mu\text{m}$ 以上0.15 $\mu\text{m}$ 以下、長軸0.10 $\mu\text{m}$ 以上4.0 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の百分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方

法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0096】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0097】本発明に用いることのできる有機銀塩は粒子サイズの小さい、凝集のない微粒子を得る目的で、分散剤を使用した固体微粒子分散物とする方法が用いられる。有機銀塩を固体微粒子分散化する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、高圧ホモジナイザー)を用い、機械的に分散することができる。

【0098】有機銀塩を分散剤を使用して固体微粒子化する際には、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体、などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開昭52-92716号、W088/04794号などに記載のアニオン性界面活性剤、特願平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤や、その他ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【0099】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0100】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0101】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈

降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0102】本発明の有機銀塩は所望の量で利用できるが、熱現像記録材料1 $\text{m}^2$ 当たりの量で示して、銀量として0.1~5g/ $\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは1~3g/ $\text{m}^2$ である。

【0103】本発明の熱現像記録材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像記録層を有する面の銀1モルに対して5~50%（モル）含まれることが好ましく、10~40%（モル）で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像記録層を有する面のいかなる層でも良い。画像記録層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50%（モル）と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0104】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,667,958号、同3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよびp-フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのアジン；2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル- $\beta$ -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ（例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど）；フェニルヒドロキサム酸、p-ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および $\beta$ -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ（例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど）；エチル- $\alpha$ -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- $\alpha$ -シアノフェニルアセテートなどの $\alpha$ -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチル、6,6-ジブromo-2,2-ジヒドロキシ-1,1-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- $\beta$ -ナフトール；ビス- $\beta$ -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体（例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,4-ジヒドロキシアセトフェノンなど）の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよびp-ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7-t-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール（例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4-エチリデン-ビス(2-t-ブチル-6-メチルフェノール)、1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサノールおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど）；アスコルビン酸誘導体（例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど）；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール（トコフェロールなど）などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0105】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段（例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど）で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0106】画質を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させる上でも有利になることがある。色調剤は画像記録層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50%（モル）の量含まれることが好ましく、0.5~20%（モル）含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0107】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、

同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリノン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカブタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリブロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾール))；ならびに3-エチル-5[(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン]-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジンおよび2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体；フタラジンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチ \*

\*ルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調調節剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(II)酸カリウムなど；無機過酸化化合物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉-トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザペンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン、および1,4-ジ(ο-クロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザペンタレン)などがある。

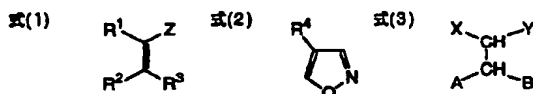
【0108】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0109】本発明の熱現像記録材料は、硬調な画像を得るために、好ましくは画像記録層および/またはその隣接層中に超硬調化剤を含有する。本発明に用いられる超硬調化剤としては、式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、式(3)で表される特定のアセタール化合物、およびヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。

【0110】本発明で用いられる式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および式(3)で表される特定のアセタール化合物について説明する。

【0111】

【化5】



【0112】式(1)においてR<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)においてR<sup>1</sup>とZ、R<sup>2</sup>とR<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、あるいはR<sup>3</sup>とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)においてR<sup>4</sup>は、置換基を表す。式(3)においてX, Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A, Bはそれぞれ

独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリアルコキシ基、アリアルチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0113】式(1)で表される化合物について詳しく説

明する。

【0114】式(1)において $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していても良い。

【0115】 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、クロル原子、臭素原子、またはヨ素原子）、アルキル基（アルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む）、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基（エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシもしくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアモンニオ基、オキサモイルアミノ基、（アルキルもしくはアリール）スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、アシルチオ基、（アルキルまたはアリール）スルホニル基、（アルキルまたはアリール）スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

【0116】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0117】式(1)においてZで表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、

パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基（またはその塩）、スルホ基（またはその塩）、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばピリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基等がその例として挙げられる。

【0118】式(1)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、式(1)の $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0119】式(1)において $R^1$ とZ、 $R^2$ と $R^3$ 、 $R^1$ と $R^2$ 、あるいは $R^3$ とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0120】次に式(1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。

【0121】式(1)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0122】式(1)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。

【0123】式(1)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0124】式(1)において $R^1$ ,  $R^2$ , および $R^3$ で表される置換基として好ましくは、総炭素数0~30の基で、具体的には上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(また



はその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

【0125】さらに式(1)において $R^1$ は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、水素原子またはシリル基である。

【0126】 $R^1$ が電子吸引性基を表す時、好ましくは総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0127】 $R^1$ がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6~30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

【0128】式(1)において $R^1$ は、より好ましくは、電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0129】式(1)において $R^2$ および $R^3$ で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0130】式(1)において $R^2$ および $R^3$ は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロ

アルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0131】式(1)においてZと $R^1$ 、あるいはまた $R^2$ と $R^3$ とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員~7員の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1~40、さらには3~30が好ましい。

【0132】式(1)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、 $R^1$ が電子吸引性基またはアリール基を表し、 $R^2$ または $R^3$ のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。さらにまた式(1)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、Zと $R^1$ とが非芳香族の5員~7員の環状構造を形成していて、 $R^2$ または $R^3$ のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、 $R^1$ と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、また $R^1$ としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0133】次に式(2)で表される化合物について説明する。

【0134】式(2)において $R^4$ は置換基を表す。 $R^4$ で表される置換基としては、式(1)の $R^1$ ~ $R^3$ の置換基について説明したものと同じものが挙げられる。

【0135】 $R^4$ で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。 $R^4$ が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和の



ヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0136】R<sup>4</sup>がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6〜30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、式(1)のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

【0137】R<sup>4</sup>は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、または置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0138】次に式(3)で表される化合物について詳しく説明する。

【0139】式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0140】式(3)においてX、Yで表される置換基としては、式(1)のR<sup>1</sup>〜R<sup>3</sup>の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。具体的には、アルキル基

(パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基

(またはその塩)、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0141】これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0142】式(3)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1〜40の、より好ましくは総

炭素数1〜30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0143】式(3)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

【0144】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員〜7員環が好ましく、その総炭素数は1〜40、さらには3〜30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0145】式(3)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(3)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1〜40の、より好ましくは総炭素数1〜30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0146】式(3)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員〜7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1〜40、さらには3〜30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(−A−B−)を挙げれば、例えば−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−O−、−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>−O−、−S−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−、−S−(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>−S−、−S−ph−S−、−N(CH<sub>3</sub>)−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−O−、−N(CH<sub>3</sub>)−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−、−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>−S−、−O−(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>−S−、−N(CH<sub>3</sub>)−ph−O−、−N(C

$\text{H}_3\text{C}-\text{p h}-\text{S}-$ ,  $-\text{N}(\text{p h})-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-$  等である。

【0147】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカーサー化されていてもよい。その様なプレカーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

【0148】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的の不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことがで\*

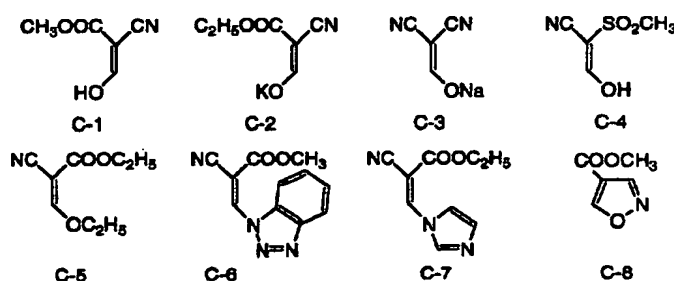
\*きる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0149】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカチオン性基（具体的には、4級のアミノ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等）、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基（カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等）が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは（アルキル、アリール、またはヘテロ環）チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

【0150】次に本発明の式(1)～式(3)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

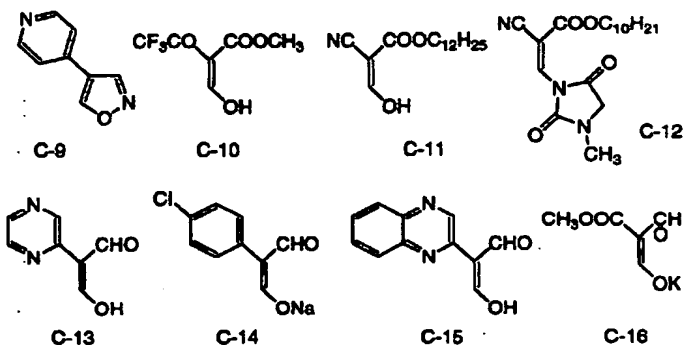
【0151】

【化6】



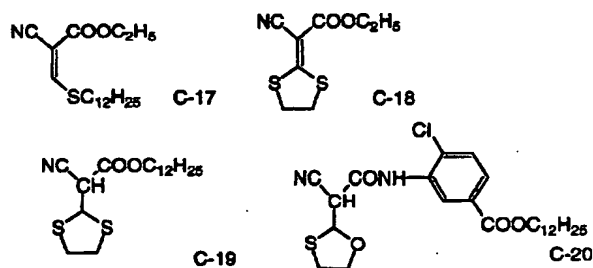
【0152】

※ ※ 【化7】



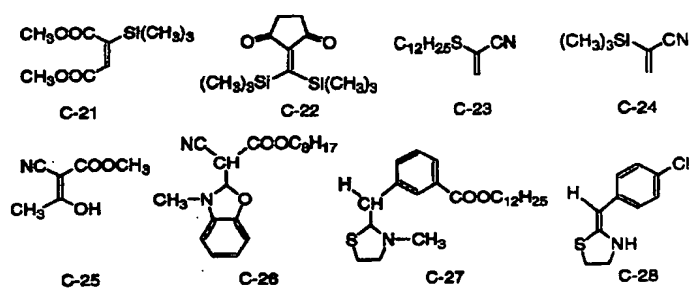
【0153】

\* \* 【化8】



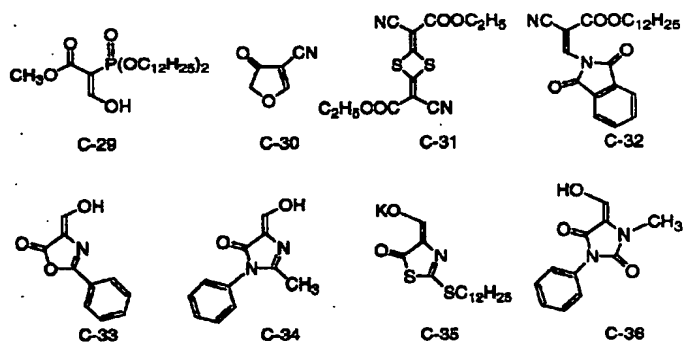
【0154】

※ ※ 【化9】



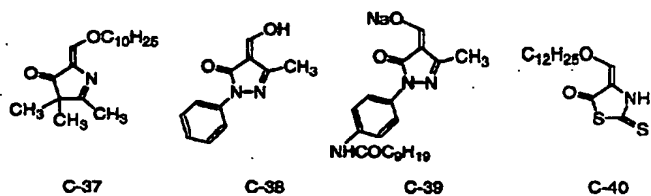
【0155】

★ ★ 【化10】



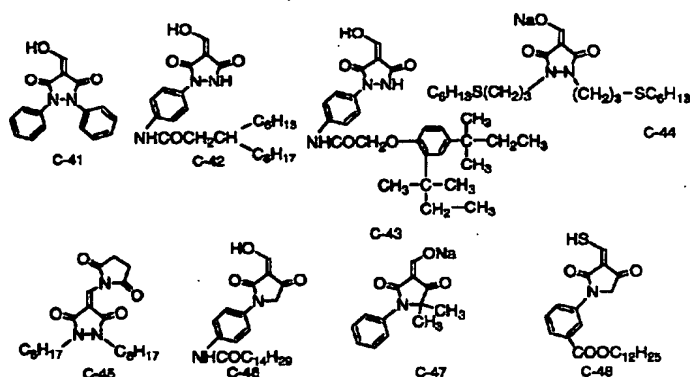
【0156】

☆ ☆ 【化11】



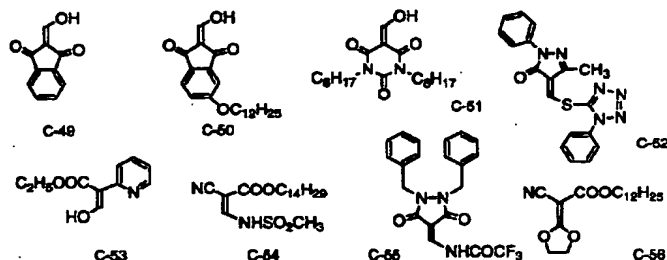
【0157】

【化12】



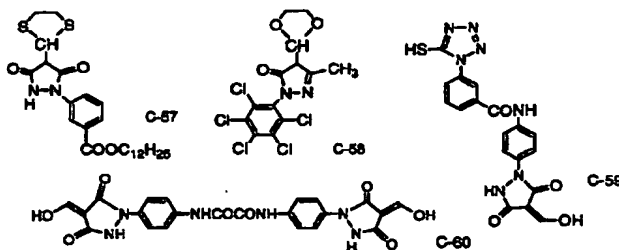
【0158】

\* \* 【化13】



【0159】

※ ※ 【化14】



【0160】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0161】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0162】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、支持体に対して画像記録層側の層、即ち画像記録層

あるいはこの層側のどの層に添加してもよいが、画像記録層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0163】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物の添加量は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5}$ ～ $2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0164】式(1)～式(3)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、あるいは特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-272002号に記載の方法を参考に合成することができる。

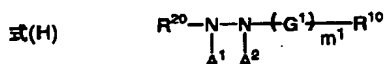
【0165】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許5545515号、米国

特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、米国特許5686228号に記載の化合物、あるいはまた特願平8-279962号、特願平9-228881号、特願平9-273935号、特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-296174号、特願平9-282564号、特願平9-272002号、特願平9-272003号、特願平9-332388号に記載された化合物を併用して用いても良い。さらには下記に挙げるようなヒドラジン誘導体と組み合わせて用いることもできる。

【0166】本発明に超硬調化剤として用いられるヒドラジン誘導体は、下記式(H)によって表わされる化合物が好ましい。

【0167】

【化15】



【0168】式中、R<sup>20</sup>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表し、R<sup>10</sup>は水素原子またはブロック基を表し、G<sup>1</sup>は-CO-、-COCO-、-C(=S)-、-SO<sub>2</sub>-、-SO-、-PO(R<sup>30</sup>)-基(R<sup>30</sup>はR<sup>10</sup>に定義した基と同じ範囲内より選ばれ、R<sup>10</sup>と異なってもよい。)、またはイミノメチレン基を表す。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>はともに水素原子、あるいは一方が水素原子で他方が置換もしくは無置換の、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはアシル基を表す。m<sup>1</sup>は0または1であり、m<sup>1</sup>が0の時、R<sup>10</sup>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。

【0169】次に下記式(H)によって表わされる本発明に用いられるヒドラジン誘導体について説明する。

【0170】式(H)においてR<sup>20</sup>で表される脂肪族基とは、好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換の、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基である。

【0171】R<sup>20</sup>で表される芳香族基とは単環もしくは縮合環のアリール基で、例えばベンゼン環、ナフタレン環から誘導されるフェニル基、ナフチル基が挙げられる。R<sup>20</sup>で表されるヘテロ環基とは、単環または縮合環の、飽和もしくは不飽和の、芳香族または非芳香族のヘテロ環基で、これらの基中のヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、キノリン環、イソキノリン環、ベンズイミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、チオフェン環、トリアジン環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ベンゾ[1,3]ジオキサソール環等が挙げられる。R<sup>20</sup>は任意の置換基で置換されていてもよい。

【0172】R<sup>20</sup>として好ましいものはアリール基、ア

ルキル基、または芳香族ヘテロ環基であり、さらに好ましくは、置換もしくは無置換のフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、または芳香族ヘテロ環基である。

【0173】R<sup>20</sup>が炭素数1~3の置換アルキル基を表すとき、R<sup>20</sup>はより好ましくは置換メチル基であり、さらには二置換メチル基もしくは三置換メチル基が好ましい。R<sup>20</sup>が置換メチル基を表すとき、好ましい具体例としては、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジシアノフェニルメチル基、トリフェニルメチル基(トリチル基)、ジフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基、シクロプロピルジフェニルメチル基などが挙げられるが、中でもトリチル基が最も好ましい。

【0174】R<sup>20</sup>が芳香族ヘテロ環基を表すとき、好ましいヘテロ環としてピリジン環、キノリン環、ピリミジン環、トリアジン環、ベンゾチアゾール環、ベンズイミダゾール環、チオフェン環等が挙げられる。

【0175】式(H)においてR<sup>20</sup>は、最も好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基である。

【0176】式(H)においてR<sup>10</sup>は水素原子またはブロック基を表すが、ブロック基とは具体的に脂肪族基(具体的にはアルキル基、アルケニル基、アルキニル基)、芳香族基(単環もしくは縮合環のアリール基)、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、置換もしくは無置換のアミノ基またはヒドラジノ基を表す。

【0177】R<sup>10</sup>として好ましくは、アルキル基(炭素数1~10の置換もしくは無置換のアルキル基で、例えばメチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、2-カルボキシテトラフルオロエチル基、ピリジニオメチル基、ジフルオロメトキシメチル基、ジフルオロカルボキシメチル基、ヒドロキシメチル基、メタンスルホンアミドメチル基、ベンゼンスルホンアミドメチル基、トリフルオロスルホンアミドメチル基、トリフルオロアセチルメチル基、ジメチルアミノメチル基、フェニルスルホニルメチル基、o-ヒドロキシベンジル基、メトキシメチル基、フェノキシメチル基、4-エチルフェノキシメチル基、フェニルチオメチル基、t-ブチル基、ジシアノメチル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、メトキシカルボニルジフェニルメチル基、シアノジフェニルメチル基、メチルチオジフェニルメチル基等)、アルケニル基(炭素数1~10のアルケニル基で、例えばビニル基、2-エトキシカルボニルビニル基、2-トリフルオロ-2-メトキシカルボニルビニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メトキシカルボニルビニル基、2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル基等)、アリール基(単環もしくは縮合環のアリール基で、ベンゼン環を含むものが特に好ましく、例えばフェニル基、パーフルオロフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、2-メタ

ンスルホンアミドフェニル基、2-カルバモイルフェニル基、4, 5-ジシアノフェニル基、2-ヒドロキシメチルフェニル基、2, 6-ジクロロ-4-シアノフェニル基、2-クロロ-5-オクチルスルファモイルフェニル基)、ヘテロ環基(少なくとも1つの窒素、酸素、および硫黄原子を含む5~6員の、飽和もしくは不飽和の、単環もしくは縮合環のヘテロ環基で、例えばモルホリノ基、ピペリジノ基(N-置換)、イミダゾリル基、インダゾリル基(4-ニトロインダゾリル基)、ピラゾリル基、トリアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、テトラゾリル基、ピリジル基、ピリジニオ基、キノリニオ基、キノリル基、ヒダントイル基、イミダゾリジニル基等)、アルコキシ基(炭素数1~8のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、ベンジルオキシ基、t-ブトキシ基等)、アミノ基(無置換アミノ基、および炭素数1~10のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基(4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環アミノ基を含む)が好ましく、例えば2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イルアミノ基、プロピルアミノ基、2-ヒドロキシエチルアミノ基、アニリノ基、o-ヒドロキシアニリノ基、5-ベンゾトリアゾリルアミノ基、N-ベンジル-3-ピリジニオアミノ基等)である。R<sup>10</sup>で表される基は任意の置換基で置換されていてもよい。

【0178】R<sup>10</sup>で表わされる基のうち好ましいものは、R<sup>20</sup>がフェニル基ないしは芳香族ヘテロ環基を表し、かつG<sup>1</sup>が-CO-基の場合には、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、またはヘテロ環基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基であり、最も好ましくは水素原子またはアルキル基である。ここでR<sup>10</sup>がアルキル基を表す時、その置換基としてはハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、スルホンアミド基、アミノ基、アシルアミノ基、カルボキシ基が特に好ましい。

【0179】R<sup>20</sup>が置換メチル基を表し、かつG<sup>1</sup>が-CO-基の場合には、R<sup>10</sup>は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基(無置換アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基)であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基である。G<sup>1</sup>が-COCO-基の場合には、R<sup>20</sup>に関わらず、R<sup>10</sup>はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基が好ましく、特に置換アミノ基、詳しくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環アミノ基の基が好ましい。

【0180】またG<sup>1</sup>が-SO<sub>2</sub>-基の場合には、R<sup>20</sup>に関わらず、R<sup>10</sup>はアルキル基、アリール基または置換ア

ミノ基が好ましい。

【0181】式(H)においてG<sup>1</sup>は好ましくは-CO-基または-COCO-基であり、特に好ましくは-CO-基である。

【0182】式(H)においてA<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は水素原子、炭素数20以下のアルキルまたはアリールスルホニル基

(好ましくはフェニルスルホニル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたフェニルスルホニル基)、炭素数20以下のアシル基

(好ましくはベンゾイル基、またはハメットの置換基定数の和が-0.5以上となるように置換されたベンゾイル基、あるいは直鎖、分岐、もしくは環状の置換または無置換の脂肪族アシル基である。A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>としては水素原子が最も好ましい。

【0183】式(H)においてm<sup>1</sup>は1または0を表すが、m<sup>1</sup>が0の時、R<sup>10</sup>は脂肪族基、芳香族基、またはヘテロ環基を表す。m<sup>1</sup>が0の時、R<sup>10</sup>は特に好ましくはフェニル基、炭素数1~3の置換アルキル基、またはアルケニル基であり、これらのうちフェニル基および炭素数1~3の置換アルキル基については、その好ましい範囲は先に説明したR<sup>20</sup>の好ましい範囲と同じである。R<sup>10</sup>がアルケニル基の時、好ましくはR<sup>10</sup>はビニル基であり、以下の置換基、即ち、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、カルバモイル基等から選ばれる置換基を、1つないしは2つ有するビニル基が特に好ましい。具体的には、2, 2-ジシアノビニル基、2-シアノ基-2-メトキシカルボニルビニル基、2-シアノ-2-エトキシカルボニルビニル基、2-アセチル-2-エトキンカルボニルビニル基等が挙げられる。

【0184】m<sup>1</sup>は好ましくは1である。

【0185】式(H)においてR<sup>10</sup>はG<sup>1</sup>-R<sup>10</sup>の部分を残余分子から分裂させ、-G<sup>1</sup>-R<sup>10</sup>部分の原子を含む環式構造を生成させる環化反応を生起するようなものであってもよく、また式(H)で表されるヒドラジン誘導体には、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。式(H)のR<sup>10</sup>またはR<sup>20</sup>にはその中に、カプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよく、また式(H)のR<sup>10</sup>またはR<sup>20</sup>は、置換基としてヒドラジノ基を複数個含んでもよく、この時式(H)で表される化合物は、ヒドラジノ基に関しての多量体を表す。さらに式(H)のR<sup>10</sup>またはR<sup>20</sup>は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル

基等)が含まれていてもよい。これらの例としては、例えば特開昭63-29751号、米国特許第4385108号、同4459347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号、特開平2-285344号、特開平1-100530号、特開昭64-86134号、特開平4-16938号、特開平5-197091号、WO95-32452号、WO95-32453号、特開平9-235264号、特開平9-235265号、開平9-235266号、特\*



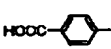
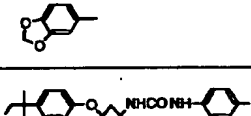
\*開平9-235267号、特開平9-179229号、特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許第4994365号、米国特許第4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許第4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

【0186】次に式(H)で示される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0187】

【表1】

表1


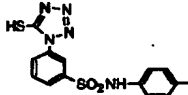
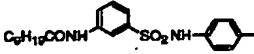
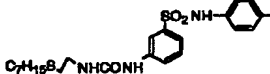
Y—NHNH—X						
Y =	X =	-CHO	-COCH <sub>2</sub> OH	-COCH <sub>2</sub> NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-COCH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH=C(CN)COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
		1a	1b	1c	1d	1e
		2a	2b	2c	2d	2e
		3a	3b	3c	3d	3e
		4a	4b	4c	4d	4e
		5a	5b	5c	5d	5e

【0188】

【表2】

表2



Y = \ X =	$-\text{COCH}_2\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5$ $\ominus\text{Cl}$	$-\text{COCOO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{COCO NH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-$	$-\text{COCHF}_2$	$-\text{COC}_2\text{F}_4\text{COOK}$
	6a	6b	6c	6d	6e
$(\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{C}-$	7a	7b	7c	7d	7e
	8a	8b	8c	8d	8e
	9a	9b	9c	9d	9e
	10a	10b	10c	10d	10e

【0189】

【表3】



11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	

【0190】

【表4】

20	
21	 X : Y = 3 : 97 (モル比) 平均分子量 10 万
22	
23	
24	
25	

【0191】本発明に用いられるヒドラジン誘導体は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、下記ヒドラジン誘導体も好ましく用いられる。(場合によっては組み合わせ用いることもできる。)本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

【0192】即ち、特開平10-10672号、特開平10-161270号、特開平10-62898号、特開平9-304870号、特開平9-304872号、特開平9-304871号、特開平10-31282号、米国特許第5496695号、欧州特許741320A号に記載のすべてのヒドラジン誘導体。

【0193】本発明のヒドラジン誘導体は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0194】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、ある

いは超音波によって分散し用いることができる。

【0195】本発明のヒドラジン誘導体は、支持体に対して画像記録層側の層、即ち画像記録層あるいはこの層側の他のどの層に添加してもよいが、画像記録層あるいはそれに隣接する層に添加することが好ましい。

【0196】本発明のヒドラジン誘導体の添加量は銀1モルに対して $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0197】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の超硬調化剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1~AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1~HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1~CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1~CA-6、日本特許特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1~A-42、B-1~B-27、C-1~C-14などを用いることができる。

【0198】前記の超硬調化剤、および硬調化促進剤の合成方法、添加方法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0199】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでも良い。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色

素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item 17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item 1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0200】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0201】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキソノール、ヘミオキソノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラソロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0202】本発明に用いられる色素の構造として特に好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、同6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロ

シアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-59381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0203】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0204】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure 176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0205】本発明に用いられる増感色素は2種以上を併用してもよい。増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセロソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0206】また、米国特許3,469,987号明細書等が開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等が開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等が開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号が開示されているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号が開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0207】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲ

ン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前

ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0208】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、画像記録層である感光性層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ～1モルが好ましく、 $10^{-4}$ ～ $10^{-1}$ モルがさらに好ましい。

【0209】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または／および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラソール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のチウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のパラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,411,985号に記載のリン化合物などがある。

【0210】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、

同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5340712号、同5369000号、同5464737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0211】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0212】本発明を実施するために必要ではないが、画像記録層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは1nモル～1mモル、さらに好ましくは10nモル～100μモルの範囲である。

【0213】本発明の熱現像記録材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有しても良い。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は記録材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては感光性層等の画像記録層を有する面の層に添加することが好ましく、画像記録層である有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり1μモル以上2モル以下が好ましく、1mモル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0214】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0215】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、 $Ar-SH$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 $M$ は水素原子またはアルカリ金属原子であり、 $Ar$ は1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムもしくはテルリウム原子を有する芳香環基または縮合芳香環基である。好ましくは、これらの基中の複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセレナ

ソール、ベンゾテルラソール、イミダソール、オキサソール、ピラソール、トリアソール、チアジアソール、テトラソール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ビリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物をととしては、2-メルカプトベンズイミダソール、2-メルカプトベンズオキサソール、2-メルカプトベンゾチアソール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダソール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアソール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアソール、3-メルカプト-1,2,4-トリアソール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアソール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアソール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアソール、2-メルカプト-4-フェニルオキサソールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0216】これらのメルカプト化合物の添加量としては画像記録層である乳剤層中に銀1モル当たり0.0001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001~0.3モルの量である。

【0217】本発明における感光性層等の画像記録層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

【0218】本発明の熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層に含有される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでな

る二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

10 【0219】本発明の画像記録層である感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアソール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本  
20 発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態  
30 などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に記録材料1m<sup>2</sup>当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0220】本発明においてはアンチハレーション層を感光性層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0221】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、こうした染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目か

ら同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0222】本発明における熱現像記録材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層のような画像記録層を有し、他方の側にバック層（バックイング層）を有する、いわゆる片面記録材料であることが好ましい。

【0223】本発明においてバック層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の吸収であり、かつ処理後の可視領域における吸収が0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。また、バック層に用いるハレーション防止染料の例としては前述のアンチハレーション層と同じである。

【0224】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層（backside resistive heating layer）を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0225】本発明の画像記録層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0226】本発明における熱現像用写真乳剤は、一般的には種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ（エチレンテレフタレート）フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ（ビニルアセタール）フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、バライタおよび／または部分的にアセチル化された $\alpha$ -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の $\alpha$ -オレフィンのポリマーによりコートされた紙支持体が、典型的に用いられる。支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも75~200 $\mu$ m程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート（PET）が特に好ましい。

【0227】一方、プラスチックフィルムを80℃以上の

処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって、本発明では二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に100℃~210℃の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【0228】本発明の熱現像記録材料はいかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像画像記録材料を昇温して現像される。現像温度は80~140℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~90秒がさらに好ましい。

【0229】本発明の熱現像記録材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。

【0230】本発明の熱現像記録材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を画像記録材料に対して斜めに入光させる技術や、W095/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0231】本発明の熱現像記録材料を露光するにはSP1E vol.169 Laser Printing 116-128頁(1979)、特開平4-51043号、W095/31754号などに開示されているようにレーザー光が重なるように露光し、走査線が見えないようにすることが好ましい。

【0232】本発明の熱現像記録材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像記録材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11（下部ローラーがヒートローラー）と熱現像後の熱現像後の熱現像記録材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像記録材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像記録材料10を搬送する搬送手段は画像記録層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布等が貼り合わされた平滑面

14が設置される。熱現像記録材料10は画像記録層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部および平滑面14の下部に熱現像記録材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像記録材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0233】ローラー13の表面の材質および平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像記録材料10の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材は芳香族ポリアミドまたはテフロン(PTFE)製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好ましい。

【0234】なお、加熱部は、搬入ローラー対11を有する予備加熱部Aと加熱ヒーター15を備えた熱現像処理部Bとで構成されるが、熱現像処理部Bの上流の予備加熱部Aは、熱現像温度よりも低く(例えば10~50℃程度低く)、熱現像記録材料10の支持体のガラス転移温度(Tg)よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。

【0235】また、熱現像処理部Bの下流にはガイド板16が設置され、搬出ローラー対12とガイド板16とを有する徐冷部Cが設置される。ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。

【0236】

\*

塗布液-Aの調製	A-1	A-2	A-3
ジュリマーET410(80wt%)	28g	28g	28g
ゼラチン	5.28g	5.28g	5.28g
化合物-A	0.02g	0.02g	0.02g
染料-A	0.88g	0.88g	0.88g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	1.7g	1.7g	1.7g
スミタックスレジンM-8(8wt%希釈) (水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)	15g	15g	15g
FS-10D(SbドープSnO <sub>2</sub> 水分散物、石原産業(株)製、 針状微粒子、長軸/短軸:20~30、 長軸:0.2~2.0μm、短軸:0.01~0.02μm)	24g	16g	8g
ポリスチレン微粒子(平均粒径:3μm)	0.03g	0.03g	0.03g
蒸留水	全体で1000gとなる量		

【0241】

【表6】

\*【実施例】以下に本発明をもって本発明の効果を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 実施例1

以下の方法を用いて、サンプル101~109を作成した。

#### 【0237】(1)支持体の作成

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従いIV(固有粘度)=0.66(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)中25℃で測定)のPETを得た。これをペレット化し、130℃で4時間乾燥した後、300℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が120μmになるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

【0238】これを周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm<sup>2</sup>で巻き取った。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、厚み120μmのロールを得た。

#### 【0239】(2)支持体下塗り層およびバック層(B層)の作成

表5~9に示すように、塗布液-A~Eまでを作成し、表10にあるような塗布量で塗布を行い、185℃で30秒乾燥して、サンプル(Base-101~109)を作成した。表中の化合物は以下のとおりである。

【0240】

【表5】

塗布液-Bの調製	B
ジュリマーET410(30wt%)	57.5g
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	1.7g
スミテックスレジンM-3(8wt%溶液) (水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)	15g
セロゾール524(80wt%水溶液、中京油脂(株)製)	6.6g
蒸留水	全体で1000gとなる量

【0242】

\* \* 【表7】

塗布液-Cの調製	C
ラテックス-A	280g
KOH	0.5g
ポリスチレン微粒子(平均粒径:2 $\mu$ m)	0.03g
塩化シアヌル	1.8g
蒸留水	全体で1000gとなる量

【0243】

※ ※ 【表8】

塗布液-Dの調製	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5
ラテックス-B	286g	286g	286g	286g	286g
W-1	-	0.75g	1.5g	-	-
W-2	-	-	-	0.75g	1.5g
化合物-B	0.6g	0.6g	0.6g	0.6g	0.6g
化合物-C	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g	0.5g
スミテックスレジンM-3(8wt%溶液) (水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)	195g	195g	195g	195g	195g
ポリメチルメタクリレート (10wt%水分散物、平均粒径5 $\mu$ m)	7.7g	7.7g	7.7g	7.7g	7.7g
蒸留水	全体で1000gとなる量				

【0244】

★ ★ 【表9】

塗布液-Eの調製	E
ゼラチン	10g
酢酸(20wt%水溶液)	10g
化合物-A	0.04g
メチルセルロース(2wt%水溶液)	25g
ポリエチレンオキシ化合物	0.8g
蒸留水	全体で1000gとなる量

【0245】

【表10】



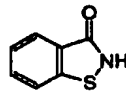
表10

	Em側第二層		Em側第一層		BC側第一層		BC側第二層		BC側第三層		BC側第四層		備考
	塗布液	塗布量 (cc/m <sup>2</sup> )	塗布液	塗布量 (cc/m <sup>2</sup> )	塗布液	塗布量 (cc/m <sup>2</sup> )	塗布液	塗布量 (cc/m <sup>2</sup> )	塗布液	塗布量 (cc/m <sup>2</sup> )	塗布液	塗布量 (cc/m <sup>2</sup> )	
Base-101	E	5.5	C	6.2	A-1	13.8	B	5.5	C	6.2	D-1	13.8	比較例
Base-102	E	5.5	C	6.2	A-1	13.8	B	5.5	C	6.2	D-2	13.8	本発明
Base-103	E	5.5	C	6.2	A-1	13.8	B	5.5	C	6.2	D-3	13.8	本発明
Base-104	E	5.5	C	6.2	A-1	13.8	B	5.5	C	6.2	D-4	13.8	本発明
Base-105	E	5.5	C	6.2	A-1	13.8	B	5.5	C	6.2	D-5	13.8	本発明
Base-106	E	5.5	C	6.2	A-2	13.8	B	5.5	C	6.2	D-3	13.8	本発明
Base-107	E	5.5	C	6.2	A-3	13.8	B	5.5	C	6.2	D-3	13.8	本発明
Base-108	E	5.5	C	4.1	A-1	13.8	B	5.5	C	4.1	D-3	13.8	本発明
Base-109	E	5.5	C	2.0	A-1	13.8	B	5.5	C	2.0	D-3	13.8	本発明

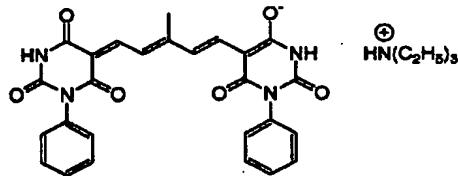
【0246】

\* \* 【化16】

化合物A



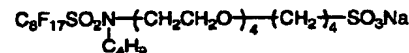
染料A



化合物-B



化合物-C



ラテックス-A: ポリマーラテックス V-5

コア部 90重量%、シェル部 10重量%のコアシェルタイプのラテックスで  
 コア部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/  
 アクリロニトリル/アクリル酸=93/3/3/0.9/0.1 (重量%)  
 シェル部 塩化ビニリデン/メチルアクリレート/メチルメタクリレート/  
 アクリロニトリル/アクリル酸=88/3/3/3/3 (重量%)  
 重量平均分子量38000

ラテックス-B: メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/  
 2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59/9/26/5/1  
 (重量%の共重合体)

【0247】 このようにして作成したサンプル (Base-101~109) を200℃に設定した全長200mの熱処理ゾーンに入れ、張力3kg/m<sup>2</sup>、搬送速度20m/分で搬送した。その後、40℃のゾーンに15秒間通し、10kg/cm<sup>2</sup>の巻き取り張力で巻き取った。

【0248】 (3) 画像記録層 (Em層) の作成

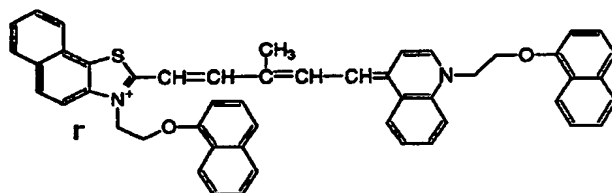
(ハロゲン化銀粒子の調製) 水700mlにフタル化ゼラチン11gおよび臭化カリウム30mg、チオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度35℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットルを含む水溶液をpAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で

6. 5分間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.4gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液pAg 7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で30分間かけて添加した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン1gを添加し、さらにpHを下げて凝集沈降させ脱塩処理をした。その後、フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg8.2に調整し臭化銀粒子(平均サイズ0.12 $\mu$ m、投影面積直径変動係数8%、(100)面比率88%の立方体粒子)の調製を終えた。

10

\*

色素S-1



【0251】(有機銀分散物の調製)ステアリン酸4.4g、ベヘン酸39.4g、蒸留水770mlを90℃で攪拌しながら1N-NaOH水溶液103mlを添加し240分反応させ、75℃に降温した。次いで、硝酸銀19.2gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま20分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして得た固形分にヒドロキシプロピルメチルセルロース10wt%水溶液100gを添加し、さらに総重量270gとなるように水を加えたのち、自動乳鉢にて素分散し有機銀粗分散物を得た。この有機銀粗分散物をナノマイザー(ナノマイザ(株)製)を用い衝突時の圧力1000kg/cm<sup>2</sup>で分散し有機銀分散物を得た。こうして得た有機銀分散物に含まれる有機銀粒子は平均短径0.04 $\mu$ m、平均長径0.8 $\mu$ m、変動係数30%の針状粒子であった。

【0252】(還元剤分散物の調製)1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン100gとヒドロキシプロピルセルロース50gに水850gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 $\mu$ mのジルコニアビーズ840gを用意してスラ

リーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し還元剤分散物を得た。

【0253】(有機ポリハロゲン化物分散物の調製)トリプロモメチルフェニルスルホン50gとヒドロキシプロピルメチルセルロース10gに水940gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5 $\mu$ mのジルコニアビーズ840gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4GサンドグライNDERミル:アイメックス(株)製)にて5時間分散し有機ポリハロゲ

20 ン化物分散物を得た。

【0254】(画像記録層塗布液の調製)上記で得た有機銀分散物100g、還元剤分散物20g、有機ポリハロゲン化物分散物15g、LACSTAR3307B(大日本インキ化学工業(株)製;SBRラテックス;Tg13℃)49wt%40g、MP-203(クラレ(株)製;ポリビニルアルコール)10wt%水溶液20g、ハロゲン化乳剤20g、超硬調化剤(化合物例C-44)1wt%メタノール溶液8ml、さらに水100gを加えてよく混合し画像記録層塗布液を調製した。

30 【0255】この塗布液を塗布銀量1.5g/m<sup>2</sup>、ポリマーラテックスの固形分の塗布量が5.7g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

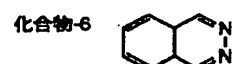
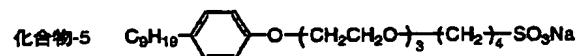
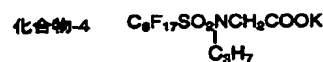
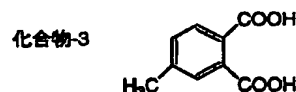
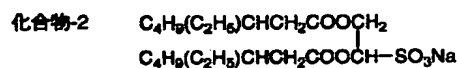
【0256】(4)保護層Aの作成

(保護層塗布液の調製)40wt%のポリマーラテックス(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタアクリル酸=59/9/26/5/1の共重合体;Tg47℃)500gに、H<sub>2</sub>O262gを加え、造膜助剤として、ベンジルアルコール14g、下記化合物-22.5g、セロゾール524(中京油脂(株)製)3.6g、下記化合物-312g、下記化合物-41g、下記化合物-52g、下記化合物-67.5g、マツト剤として、平均粒径3 $\mu$ mのポリメチルメタクリレート微粒子3.4gを順次加えて、さらにH<sub>2</sub>Oを加えて、1000gとし、粘度5cP(25℃)、pH=3.4(25℃)の塗布液を調製した。この塗布液をポリマーラテックスの固形分が2g/m<sup>2</sup>になるように塗布した。

【0257】

【化18】

50



【0258】以上の工程によりサンプル101~109を得た。

#### 【0259】＜評価＞

##### (1) 搬送性の評価

上記記録材料を、50cm×50cmに裁断し、図1の熱現像機を用いて、熱現像処理部のローラー表面材質はシリコンゴム、平滑面は芳香族ポリアミド不織布にして、予備加熱90℃～100℃5秒、現像120℃20秒の条件で現像処理を行った。各20枚ずつ処理して、搬送不良を起こすか否かを確認し、評価した。

搬送不良 0 : ○

搬送不良 1~4 : △

搬送不良 5以上 : ×

実用上、○でないと搬送性は許容レベルではない。

【0260】また、バック面のバック平滑度を評価した。バック平滑度は、25℃50%RHの雰囲気下で王研式平滑度試験器（旭精工株式会社製）を用いて測定した。

##### 【0261】(2) 寸度の経時変化の評価

全面を曝光した処理前の上記記録材料（サイズ5cm×2.5cm）に200mmの間隔を置いて、直径8mmの穴を2個開け、ついで、図1の熱現像機を用いて、120℃30秒の熱現像処理をした後に3分後の寸法を1/1000mm精度のピンゲージを用いて測定した。このときの寸法をX<sub>1</sub>（単位mm）とする。ついで240分経時したときの寸法Y<sub>1</sub>（単位mm）を測定した。

【0262】この一連の測定を、25℃75%RHの雰囲気下と25℃20%RHの雰囲気下でそれぞれ行っ

た。

##### 【0263】

20 寸法変化率(%) = [(Y<sub>1</sub> - X<sub>1</sub>) / 200] × 100の値を求め、さらに75%RHと20%RHでの変化率の差の絶対値で評価した。0.01以下が実用の許容レベルである。

##### 【0264】(3) 帯電防止効果の評価

上記記録材料を25℃10%RHの雰囲気下に24時間放置して調湿した後、10%RHの雰囲気下で20mに裁断し、簡易巻き替え機でラインスピード10m/分で巻き換えを5回行い、そのまま、露光を与えずに熱現像機にて115℃で45秒間熱現像処理を行った。帯電防止効果の小さいサンプルは、静電気由来の黒ボツの発生がみられる。黒ボツの発生レベルを目視にて5段階に分類した。点数は高いほど帯電防止効果が優れており、3以下のレベルが、製造工程、処理工程で黒ボツが問題となるレベルである。

30 【0265】また、サンプルの内部抵抗率は、サンプルを縦1cm横5cmの短冊状に裁断し、長辺のエッジ部に導電性塗料（藤倉化成（株）製ドーダイトD-550）を塗布して乾燥後、25℃25%RHの環境下で12時間放置後、導電性塗料部を電極として、タケダ理研製エレクトロメーターTR8651を用いて、1分後の値を測定した。

【0266】各サンプルについて上記評価を実施した結果を表11に示す。

##### 【0267】

【表11】

サンプル No.	ベック平滑度 (秒)	内部抵抗率 ( $\Omega$ )	搬送性	寸法変化	帯電防止 効果	備考
101	1000	$1 \times 10^{11}$	×	0.003	5	比較例
102	1000	$1 \times 10^{11}$	○	0.008	5	本発明
103	1000	$1 \times 10^{11}$	○	0.003	5	本発明
104	1000	$1 \times 10^{11}$	○	0.008	5	本発明
105	1000	$1 \times 10^{11}$	○	0.003	5	本発明
106	1000	$1 \times 10^{13}$	○	0.008	4	本発明
107	1000	$1 \times 10^{13}$	○	0.003	3	本発明
108	1000	$1 \times 10^{11}$	○	0.006	5	本発明
109	1000	$1 \times 10^{11}$	○	0.009	5	本発明

【0268】搬送性は、式(W)の化合物の添加量とベック平滑度によって決まり、式(W)の化合物の量を増やしても、ベック平滑度が大きければ搬送性は悪くなる。しかし、いくらベック平滑度を小さくしても、式(W)の化合物(W-1, W-2)が存在しないと搬送性は許容レベルにはならない。

【0269】経時での寸法安定性は、塩化ビニリデン共重合体を含む層を持たないものでは、許容レベルに満たない。膜厚を大きくすることで改良効果が大きくなる。これらのものは各雰囲気条件下の寸法変化率も小さかった。

【0270】また、帯電防止効果も $1 \times 10^{13} \Omega$ では効果が小さく、許容レベルから外れ、 $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下で許容レベルに入ることがわかる。

#### 【0271】実施例2

実施例1と同様の方法で、Base-201~209を作成し、実施例1と同様の方法で熱処理を施した後、画像記録層として、欧州特許第0762196号50頁~51頁に記載されている画像記録層を塗布して実施例1

と同様な実験を行い、実施例1と同様な結果を得た。

#### 【0272】

【発明の効果】本発明によれば、搬送性に優れる。さらには、処理後の経時保存時の環境条件によらず寸法変化が小さい。また、帯電防止効果が十分で黒ボツの発生が防止される。

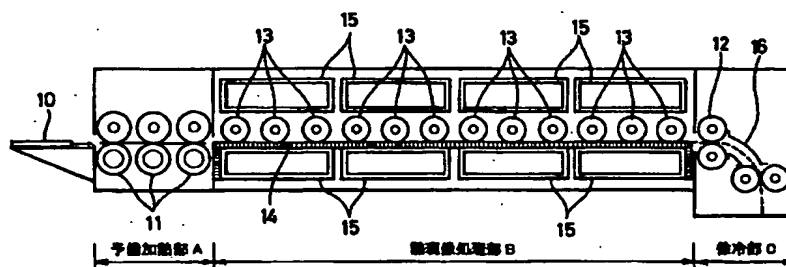
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】熱現像機の一構成例を示す側面図である。

#### 【符号の説明】

- 10 熱現像記録材料
- 11 搬入ローラー対
- 12 搬出ローラー対
- 13 ローラー
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒーター
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 石垣 邦雄  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

Fターム(参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00  
BA14 BA45 BA46 BA48 BA56  
BB00 BB15 BB17 BB20 BC00  
BC08 CB00 CB03